

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

結合電化學及薄膜微胞法去除含重金屬廢水研究(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-032-007-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學水資源及環境工程學系

計畫主持人：李奇旺

計畫參與人員：劉傳崑、鄭成輝

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 7 月 4 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

結合電化學及薄膜微胞法去除含重金屬廢水研究(1/2)

Combining electrolytic and micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) processes for metal removal (1/2)

計畫編號：93-2211-E-032-007

執行期限：93 年8 月1 日至 94 年7 月31 日

主持人：李奇旺 副教授 淡江大學水資源及環境工程學系

計畫參與人員：劉傳崑、鄭成輝 研究生 淡江大學水資源及環境工程學系

一、 中文摘要

結合界面活性劑與薄膜程序的薄膜微胞程序法(micellar-enhanced ultrafiltration; MEUF)，可有效的處理大量且含有較低重金屬濃度之廢水。雖然薄膜微胞程序法可有效的從重金屬廢水中將重金屬從廢水中濃縮分離，然而這些金屬-界面活性劑微胞濃縮廢液還需進一步的處理。本研究計畫將把過去我們探討利用電鍍程序回收界面活性劑及重金屬的研究所得到的成果與微胞薄膜程序結合成一處理單元，應用於含重金屬廢水的處理。將薄膜微胞程序法及電化學法結合為一處理單元，利用界面活性劑微胞將金屬置留於反應槽中，以增加金屬於電鍍槽的停滯時間。本計畫將延續過去一年的研究成果，完成下列研究項目：

1. 停滯時間及長時間連續操作對電化學法及薄膜微胞結合程序的影響
2. 離子強度對結合電化學法及薄膜微胞程序法處理單一金屬廢液之影響
3. 螯合離子對結合電化學法及薄膜微胞程序法處理單一金屬廢液之影響

關鍵字: MEUF、電化學程序、螯合離子、界面活性劑

Abstract

Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) process can be very effective for treating bulk wastewater containing low concentrations of heavy metals. However, the concentrated waste stream from MEUF

containing surfactant and heavy metals needs further treatment. We have been investigating the recovery of surfactants and heavy metals from the concentrated waste stream of MEUF by electroplating method. In this proposal, we propose to investigate the simultaneously removal of heavy metals and reuse of surfactant through the integrating of MEUF and electroplating method into one single treatment unit. The integrating treatment unit which can prolong the residence time of heavy metals inside the electrolytic cell through the help of surfactant micelles. With the fruitful first-year experiment results and better understanding of the process in hand, the following tasks were investigated:

1. Studying the effects of hydraulic residence time and long-term operation of the integrating electroplating-MEUF process
2. Studying the role of ionic strength in the integrating electroplating-MEUF process
3. the effects of chelating ligands on metal removal of the electroplating-MEUF integrating process

Keyowrd: MEUF, electrolytic process, chelating agents, surfactant

二、 緣由與目的

像電鍍及印刷電路板廠所產生的溶解性金屬廢液(如銅、鋅、鉛等)因具毒性，所以被環保署嚴格規定其排放濃度，利用傳統電化學或加入苛性鈉(或石灰)沉澱的技術已無法將金屬降至排放標準，

而離子交換法、活性碳吸附法及薄膜(RO)等技術雖可以有效的去除金屬，但其成本過高。

薄膜微胞法(MEUF)是近期所發展出的技術，MEUF 可有效的去除廢水中的有機物及金屬離子，其原理為當界面活性劑濃度大於其臨界微胞濃度(簡稱 CMC)時，會形成一球狀的聚集體(稱之於微胞)，藉由微胞外圍所帶的負電荷吸引廢水中的金屬離子，此所形成的金屬-微胞錯合物可以有效的被 UF 所截留，因此金屬可被去除[1-9]。

MEUF 主要受到界面活性劑與金屬的比值(稱之 S/M 比)、pH 值、離子強度及薄膜的性質(如薄膜穿透壓力、操作流速及薄膜孔隙大小等)所影響。

然而 MEUF 所濃縮的廢液含有高濃度的金屬及界面活性劑，這些則是需進一步處理；本研究團隊先前的研究，已成功地利用電化學法回收濃縮液中的金屬及界面活性劑，其影響因子為操作電壓、操作時間、S/M 比及 pH 值等[10]。

因此我們研究構想為利用電化學與 MEUF 結合為一體來連續處理廢水中的金屬及回收界面活性劑，因為 MEUF 可以有效的將金屬截留於系統中，再配合電化學法將金屬-微胞錯合物中的金屬回收，在這不斷的吸附(MEUF)及不斷回收(電化學法)下，金屬的去除並不會受到停留時間的影響，所以可以長時間的操作；也因為電化學法不斷的將金屬-微胞錯合物中的金屬回收，微胞可吸附金屬的鍵結位置因此被不斷地釋放出，所以可以降低界面活性劑的使用量，故本結合系統具有下列幾項優點：(1) 高電流效率 (2) 占地面積小 (3) 節省界面活性劑的使用量。上年度(92 年度)國科會補助的計畫中，本研究團隊深入的探討本結合程序與其它程序對於去除金屬效率間的差異、pH 值、進料界面活性劑 SDS 的濃度、電流密度及水力停留時間的影響，研究成果相當豐富，已經撰寫成期刊論文，已經為 Separation and Purification Technology 接受刊出。這一年度的研究計畫將完成下列工作：

1、 水力停留時間的影響

2、 離子強度對結合電化學法及薄膜微胞程序法處理單一金屬廢液之影響

3、 整合離子對結合電化學法及薄膜微胞程序法處理單一金屬廢液之影響

三、 研究方法

本研究所有的藥劑皆為試藥級，陰離子界面活性劑 SDS 購於 ACROS 純度為 99%，SDS 的 CMC 由導電度法測定其值為 8.27mM，本研究採用的金屬廢水由 CuSO₄ 所配置而成，而溶液的 pH 及導電度分別由 0.1N HCl/NaOH 及 NaCl 調配。

本研究是採取連續式進行，實驗設備如 Figure 1 所示，反應槽由 6cmx5cmx5cm 的壓克力製成，有效體積為 120cm³，本實驗所採用的陰陽極分為銅片及不銹鋼片，其尺寸皆為 2.1cmx3cm，有效面積皆為 12.5cm²，電流供應器為 GPS-3030D，另外為了增加質傳效果在反應槽下方加設置了一組磁石攪拌器，以 500rpm 的方式攪拌。在實驗開始前，先將 17mM 的 SDS 置入反應槽中，利用三向閥及蠕動泵分別將銅原水及 SDS 溶液從儲存槽中抽取注入反應槽中，其泵抽取時間分別為 20 及 10 秒，所以配置銅原水及 SDS 儲備液時則分別需為其預試驗濃度的 3/2 及 3 倍。

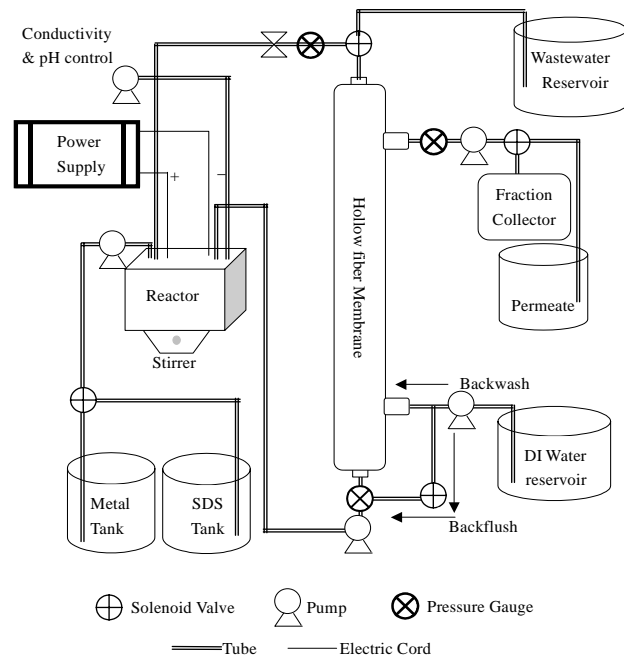


Figure 1 實驗設備圖

本實驗採用的 UF 膜其截留分子量為 10KDa，

有效表面積為 0.065m^2 ，薄膜操作模式則採取定流量的模式($4.62\text{--}13.85\text{L}/\text{m}^2\text{-hr}$)，而且掃流速度為 1.1m/s ；一小時為一個循環，其中包含了操作時間為 59 分 30 秒，逆流(backwashing)及沖洗(backflushing)各為 15 秒，薄膜回收率亦需介於 $95\pm 1\%$ ；透過壓力閥連接至電腦來連續監測壓力變化以了解薄膜阻塞程度，當結束一個試驗時(通常為 24 小時)，則需利用 DI 反沖洗薄膜 20 分鐘，接著再以固定壓力於 1.03bar 下，利用 2mM 的 EDTA 溶液清洗薄膜，最後再以 DI 沖洗，使之回復至先前的通量；在操作期間中滲流出的溶液藉由蠕動泵及自動採樣器於固定時間內採取所需的水樣，之後再分別利用 AA(Hitachi Z6100)及用甲烯藍法(5540C) [12]測定銅及 SDS 的濃度。

四、結果與討論

1、水力停留時間的影響

所先探討水力停留時間對本結合程序的影響，探討的重點為電化學回收效率及薄膜阻塞二大方向；此試驗的水力停留時間是介於 10–30 分鐘間，相對於薄膜通量介於 $13.85\text{--}4.62\text{L}/\text{m}^2\text{-hr}$ 之間，此試驗操作條件固定在 $\text{pH}=6$ 、電流密度為 $50\text{A}/\text{m}^2$ 、銅及進流 SDS 濃度分別為 0.21 及 $5.56\text{mM}/\text{min}$ 來探討銅去除率、電流效率及薄膜阻塞情形，此試驗的操作時間皆為 24 小時；從 Figure 2 可看出銅去除率除了 $\text{HRT}=10$ 分鐘時的 70% 外，其它皆高於 90% 以上，這是因為銅與 SDS 在固定比例下，增加薄膜通量所導致電化學回收銅的速度不夠快的關係所致，換句話說銅未還原至陰極時就已流出系統外。

另外從 Figure 3 中發現，平均電流效率除了 $\text{HRT}=10$ 分鐘時的 12.1% 外，其它皆可穩定維持至 $19\sim 20\%$ 之間，這種現象可以解釋為當陰極回收銅離子時，需提供一能量先將銅與 SDS 之間的吸附鍵結破壞後，銅離子還需再經由擴散作用穿過 Electrical double layer 中的 Diffuse layer，方可進入陰極的 Compact layer 而在陰極被還原 [13]，正因為當 $\text{HRT}=10$ 分鐘時，流通量增加至

$13.85\text{L}/\text{m}^2\text{-hr}$ ，導致銅離子來不及擴散進入 Compact layer，即隨滲出液流出薄膜外，所以去除率及電流效率偏低。

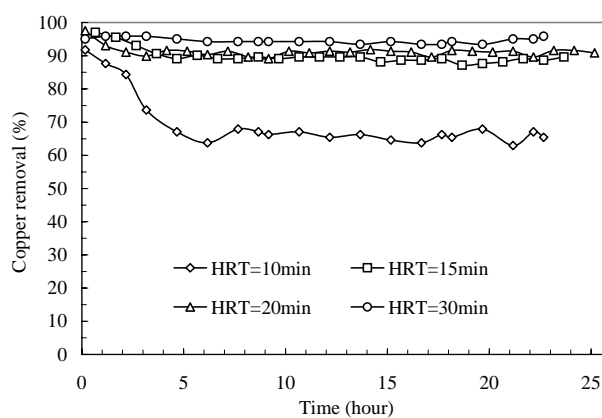


Figure 2、水力停留時間對銅去除率的影響。於銅及進流 SDS 濃度分別為 0.21 及 $5.56\text{mM}/\text{min}$ 、操作電壓為 $50\text{A}/\text{m}^2$ 及 $\text{pH}=6$ 下完成。

Figure 3 也顯示實驗進行中，經由採樣器採取瞬時 SDS 滲出濃度，由圖中可以發現當 $\text{HRT}=10$ 分鐘時，SDS 滲出濃度僅有 3.6mM ，這與其它水力停留時間相較之下低出許多，推測原因可能是流通量增加至 $13.85\text{L}/\text{m}^2\text{-hr}$ 時，導致濃度極化現象提早產生外，亦可能產生濾餅阻塞現象，所以無法被實驗所設計的反沖洗(Backwash 及 Backflush)所清除，因此推測 $\text{HRT}=10$ 分鐘時的薄膜穿透壓力應該是最大，當操作壓力變大時，可能會造成微胞破裂現象產生，這些破裂後微胞的單體亦可能吸附銅離子而滲出系統外，因此 $\text{HRT}=10$ 分鐘時的去除率約只有 70% 。

Figure 4 是在實驗操作過程中所記錄的薄膜瞬時壓力變化圖(每五分鐘記錄一點，每十點取一平均值)，由圖中發現薄膜阻塞情形隨著操作時間的增加而上升，當 HRT 為 15、20 及 30 分鐘時，薄膜穿透壓力在 23 小時後分別僅上升 30、20 及 10% 左右，但當 $\text{HRT}=10$ 分鐘時，薄膜穿透壓力在操作四小時後即快速的上升至 70% 左右，這現象印證了上述所推測的結果，也與 Bourgeois 等學者提出薄膜因濾餅阻塞造成 TMP 增加相符合 [14]。

所以除了 HRT=10 分鐘外，本結合程序可以連續處理大量低濃度廢水，而且在長時間操作下，並不會造成薄膜嚴重阻塞，這與 Huang 及 Madaeni 指出 SDS 會隨著其濃度的增加而通量大幅增加的現象，而且可以用來清除薄膜阻塞的情形相類似[15, 16]。

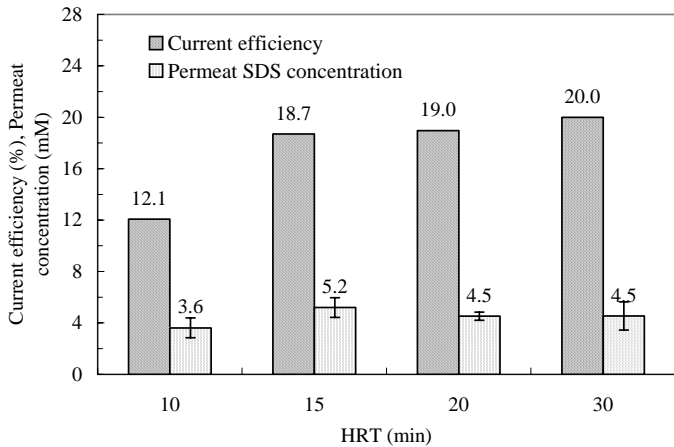


Figure 3、水力停留時間對電流效率及 SDS 滲出的影響

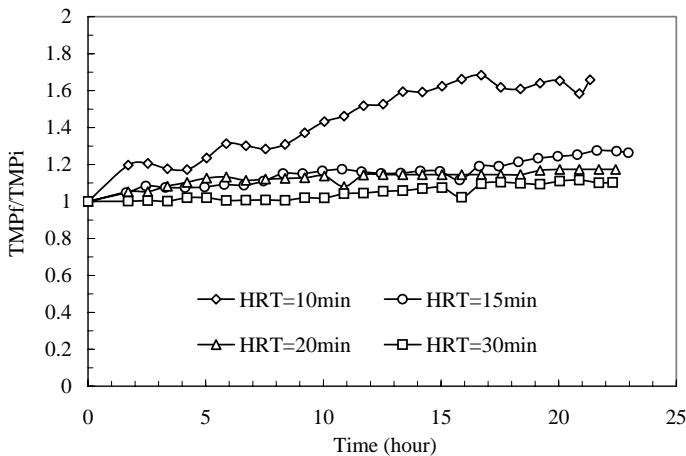


Figure 4 水力停留時間對薄膜穿透壓力的影響(壓力每五分鐘記錄一次，每十點取平均)

2、離子強度對結合電化學法及薄膜微胞程序法處理單一金屬廢液之影響

由於增加離子強度會造成微胞濃度降低以及增加電流效率等現象，因此有必要繼續再深入探討離子強度對本結合程序的影響；Figure 5 在操作條件為 HRT=15 分鐘、銅及進流 SDS 濃度分別為 0.21

及 5.67mM/min、電流密度為 66A/m² 及 pH=5 下進行，探討離子強度對銅去除率及滲出液中的 SDS 濃度的關係，此試驗的操作時間皆為 24 小時；由 Figure 5 中可以看出，當 NaCl 添加濃度低於 20mM 時，SDS 的滲出液濃度約為 3.3~5.5 mM 之間，此時 SDS 進流濃度大於滲出濃度，所以銅去除率皆可以維持約 90% 以上，但是當 NaCl 濃度高於 45mM 時，SDS 滲出液已高出進流濃度，此時去除率依然高達 90%，此現象與之前的解釋有相衝突，也是以後必須再釐清的地方；但由實際觀察的結果發現，在反應槽中存在有許多墨褐色的膠羽，而且陽極的不銹鋼亦發生腐蝕現象，因此推測可能是由不銹鋼所溶出的金屬(如鐵、鉻等金屬)，在反應槽中發生混凝/浮除作用所導致；如果本系統採用 PbO₂ 或 SnO₂/Ti 當作陽極，相信在高濃度無機鹽類下的銅去除率會降低。

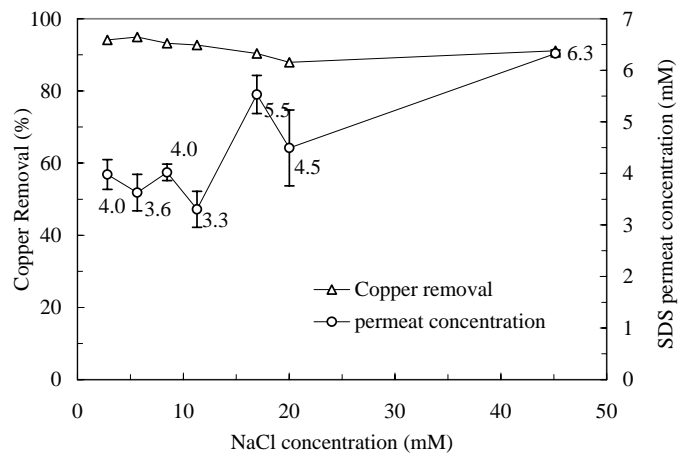


Figure 5 NaCl 對銅去除及 SDS 滲流濃度的影響。於銅及進流 SDS 濃度分別為 0.21 及 5.56mM/min、水力停留時間 15 分鐘、操作電壓為 66A/m² 及 pH=6 下完成。

3、螯合劑種類對不同處理系統的影響

本研究探討螯合劑種類及濃度對不同處理系統的影響，Figure 6 是操作條件為 HRT=15 分鐘、銅離子及螯合劑濃度分別為 0.21 mM 及 0.107mM/min (Ligand/Cu 的比值為 0.5)、SDS 進料濃度為 5.67mM、電流密度為 66A/m² 及 pH=5 下

完成，此試驗的操作時間皆為 24 小時；單獨使用 UF 薄膜去除銅離子成效不彰，即使溶液中含有螯合劑亦是如此，去除效果約只有 5~10%；單獨利用電化學法來處理金屬-螯合劑廢液時，必須先需提供破壞銅-螯合劑之間鍵結的能量，方能使銅順利的還原至陰極板上，可能因為水力停留時間僅只有 15 分鐘，使銅-螯合劑未能有充分的時間反應即流出反應槽，因此僅只有 10% 的去除率；如果以 SDS 為基礎的 MEUF 操作程序來處理含 Cu-EDTA 廢液，如圖中的 MEUF process，以連續式處理的結果發現去除率約只有 50%，根據先前研究結果發現，Cu 會與螯合劑以 1:1 的方式結合，沒有被螯合劑鍵結的銅即可以被 MEUF 所去除，若繼續增加 EDTA 的濃度，則會形成與 SDS 同為帶負電荷的 Cu-EDTA²⁻，因此無法被 SDS 吸附去除，而且去除效率與金屬-螯合劑鍵結常數有關，換句話說，溶液中含有多少比例的螯合劑即會有多少的金屬無法被 MEUF 所去除[1]，本結合系統所得到的結果與批次式所得到的結果相符合，都僅只有約 50% 的去除。

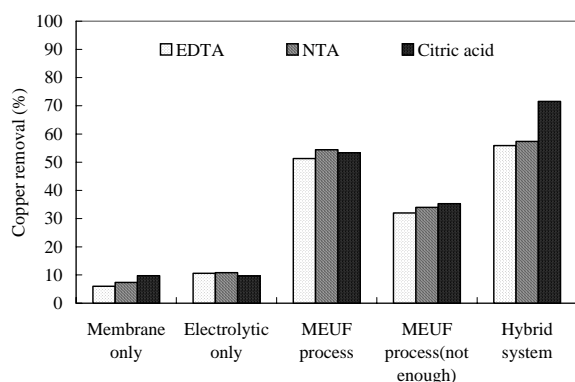


Figure 6. 比較各種程序對銅-螯合劑去除的效果。銅離子及螯合劑濃度分別為 0.21 mM/min 及 0.107mM/min (Ligand/Cu 的比值為 0.5)、SDS 進料濃度為 5.67 mM/min、電流密度為 66A/m² 及 pH=5 下操作 24 小時完成。

繼續利用 MEUF 操作模式(MEUF process, not enough)，配置 Cu、SDS、螯合劑濃度分別為 0.21、5.67、0.107mM 的金屬-螯合劑-SDS 混合廢液，實驗結果發現 Cu-EDTA、Cu-NTA 及 Cu-Citrate 的去除率分別為 32%、34% 及 35.3%，去除率皆較 MEUF

process 低，但比 Membrane only 高，雖然此試驗的 SDS 濃度不足至 CMC 值，但在許多學者提及即使界面活性劑濃度不足，可以藉由延長操作時間使薄膜表面累積濃度較高的濃度極化層，再藉由此濃度極化層去除污染物[17, 18]，因此本試驗還可以 30% 左右的去除率。

最後利用本結合程序處理銅-螯合劑廢液時，發現本結合程序雖然無法將銅-螯合劑完全去除，去除率與 MEUF 程序相差不多，但可以有效節省 SDS 使用量；比較特別的是處理 Cu-Citrate 時，效果有明顯的提升至 71.5% 左右，推測可能是 Cu-Citrate 的鍵結能力較弱，可以被電化學予以破壞進而回收率提升，至於 NTA 及 EDTA 則無明顯的改變，因此本研究需再深入的探討增加電流密度及延長水力停留時間對本結合程序的影響，了解是何種原因造成 Cu-NTA 及 Cu-EDTA 除率不彰。

五、 結論

- 1、水力停留時間會影響結合程序的效率；當水力停留時間從 30 分鐘降低至 10 分鐘時，銅去除效率從 96% 下降至約 70%，電流效率亦從 20% 下降至 12.1%；這是因為當水力停留時間較短時，銅離子無法及時被電化學還原而滲出所致；水力停留時間較短時，代表單位時間內進流量增加，造成薄膜負荷劇增，所以薄膜穿透壓力最大，就本結合程序而言，當水力停留時間為 15 分鐘時，於操作 24 小時後，平均銅去除效率可維持約 90%，而且薄膜穿透壓力僅上升約 30%。
- 2、離子強度對本結合程序的影響並不明顯；當 NaCl 濃度由 2.8mM 上升至 20mM 時，銅去除效率僅從 92% 下降至 88% 左右，對薄膜穿透壓力無明顯的影響，而且可以有效降低 SDS 的滲出濃度。
- 3、本結合程序之處理效率深受螯合的劑種類及濃度影響；以螯合劑與銅的比值等於 0.5 時為例，銅處理效率隨著螯合劑的熱力學

穩定常數越大而下降；就以本結合程序而言，當操作電流密度及水力停留時間分別於 66 A/m^2 及 15 分鐘時，Cu-EDTA、Cu-NTA 及 Cu-Citrate 的去除效率分別為 55.95%、57.4% 及 71.5%。

六、計畫結果自評

過去一年的研究成果相當豐富，已經撰寫成期刊論文，已經為 Separation and Purification Technology 接受刊出[11]。

七、參考文獻

[1] Liu, C-K, Li, C-W, and Lin, C-Y Micellar-enhanced ultrafiltration process (MEUF) for removing copper from synthetic wastewater containing ligands. Chemosphere 2004;57:629-634.

[2] Baek, K, Kim, B-K, and Yang, J-W Application of micellar enhanced ultrafiltration for nutrients removal. Desalination 2003;156:137-144.

[3] Kim, J, Kim, C, Kim, D, Kim, S, Park, S, Lee, M, and Lim, J Removal of Aromatic Organics in Aqueous Solution via Micellar-Enhanced Ultrafiltration. Separ. Sci. Technol. 2003;38:1791-1811.

[4] Baek, K, Lee, H-H, and Yang, J-W Micellar-enhanced ultrafiltration for simultaneous removal of ferricyanide and nitrate. Desalination 2003;158:157-166.

[5] Yurlova, L, Kryvoruchko, A, and Kornilovich, B Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration. Desalination 2002;144:255-260.

[6] Tung, C-C, Yang, Y-M, Chang, C-H, and Maa, J-R Removal of copper ions and dissolved phenol from water using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed surfactants. Waste Management 2002;22:695-701.

[7] Ahmadi, S, Tseng, LK, Batchelor, B, and

Koseoglu, SS Micellar-enhanced ultrafiltration of heavy metals using lecithin. Separ. Sci. Technol. 1994;29:2435-2450.

[8] Scamehorn, JF, Christian, SD, El-Sayed, DA, Uchiyama, H, and Younis, SS Removal of divalent metal cations and their mixtures from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration. Separ. Sci. Technol. 1994;29:809-830.

[9] Ahmadi, S, Huang, YC, and Batchelor, B Binding of heavy metals to derivatives of cholesterol and sodium dodecyl sulfate. J. Environ. Eng-ASCE 1995;121:645-652.

[10] Liu, C-K, and Li, C-W Simultaneous recovery of copper and surfactant by an electrolytic process from synthetic solution prepared to simulate a concentrate waste stream of a micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) process. Desalination 2004;169:185-192.

[11] Liu, C-K, and Li, C-W Combined electrolysis and micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) process for metal removal. Sep. Purif. Technol. 2005;43:25-31.

[12] APHA, AWWA, and WEF, editors. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edition. American Public Health Association: American Water Works Association: Water Environment Federation, Washington, DC.

[13] Juang, R-S, and Wang, S-W Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions. Water Res. 2000;34:3179-3185.

[14] Bourgeois, KN, Darby, JL, and Tchobanoglous, G Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness. Water Res. 2001;35:77-90.

[15] Huang, YC, Batchelor, B, and Koseoglu, SS Crossflow surfactant-based ultrafiltration of heavy metals from waste streams. Separ. Sci. Technol. 1994;29:1979-1998.

- [16] Madaeni, SS, Mohamamdi, T, and Moghadam, MK Chemical cleaning of reverse osmosis membranes. *Desalination* 2001;134:77-82.
- [17] Fillipi, BR, Brant, LW, Scamehorn, JF, and Christian, SD Use of Micellar-Enhanced Ultrafiltration at Low Surfactant Concentrations and with Anionic-nonionic Surfactant Mixtures. *J. Colloid Interf. Sci.* 1999;213:68-80.
- [18] Juang, R-S, Xu, Y-Y, and Chen, C-L Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration. *J. Membrane Sci.* 2003;218:257.